

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-352878

(43)Date of publication of application : 07.12.1992

(51)Int.Cl.

D06M 15/647
D01F 6/86
// D06M101:32

(21)Application number : 03-147796

(71)Applicant : NIPPON ESTER CO LTD

(22)Date of filing : 23.05.1991

(72)Inventor : ITO MAKOTO
KITAMURA SHUICHI
TSUJIMOTO KEIZO

(54) PRODUCTION OF POLYETHER -ESTER ELASTIC FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title fiber excellent in after-processability, through uniform spinning and drawing.

CONSTITUTION: In producing the title fiber through melt spinning, the spun fiber is imparted with 0.5-5wt.%, based on the fiber, of a lubricant containing (A) ≥ 30 wt.% of polydimethylsiloxanediol of ≤ 30 cp in the viscosity at 30° C and B each 1-5wt.% of an alkylsulfonate anionic surfactant and alkylphosphate anionic surfactant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-352878

(43) 公開日 平成4年(1992)12月7日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 15/647				
D 0 1 F 6/86	3 0 1 A	7199-3B		
	E	7199-3B		
// D 0 6 M 101:32		7199-3B	D 0 6 M 15/647	
			審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)	

(21) 出願番号 特願平3-147796

(22) 出願日 平成3年(1991)5月23日

(71) 出願人 000228073

日本エステル株式会社

愛知県岡崎市日名北町4番地1

(72) 発明者 伊藤 誠

愛知県豊田市平戸横町馬場瀬39-9

(72) 発明者 北村 秀一

愛知県岡崎市大西3丁目15-2

(72) 発明者 辻本 啓三

愛知県岡崎市野畑町字北郷中23-4

(74) 代理人 弁理士 児玉 雄三

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルエステル系弾性繊維の製造法

(57) 【要約】

【目的】 紡糸延伸を均一に行うことを可能にし、後加工性の優れたポリエーテルエステル系弾性繊維を製造する方法を提供する。

【構成】 ポリエーテルエステル系弾性繊維を溶解紡糸法によって製造するに際し、30℃における粘度が30cp以下のポリジメチルシロキサンジオールを30重量%以上、アルキルスルホネート系アニオン界面活性剤及びアルキルホスフェート系アニオン界面活性剤を各々1～5重量%含有する油剤を繊維重量に対し0.5～5%付着させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートを主とするポリエステルをハードセグメント、分子量500～5000の直鎖状ポリアルキレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステル系弾性繊維を溶融紡糸法によって製造するに際し、紡糸油剤として30℃における粘度が20cp以下のポリジメチルシロキサンジオールを30重量%以上、アルキルスルホネート系アニオン活性剤及びアルキルホスフェート系アニオン活性剤を各々1～5重量%含有する油剤を、繊維重量に対し0.5～5%付着させることを特徴とするポリエーテルエステル系弾性繊維の製造法。

【請求項2】 繊維に付着させる際の油剤又は油剤エマルジョン液の粘度を15cp以下とする請求項1項記載のポリエーテルエステル系弾性繊維の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、衣料用及び産業資材用として適した優れた弾性回復率を有し、かつ、耐薬品性、耐候性、耐熱性の優れたポリエーテルエステル系弾性繊維を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、衣料用や産業資材用の弾性繊維としては、ポリウレタン系弾性繊維が主に用いられているが、ポリウレタン系弾性繊維は耐熱性、耐薬品性、耐候（光）性が劣るという欠点があり、近年、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのような高結晶性のポリエステルをハードセグメントとし、ポリテトラメチレングリコールに代表されるポリアルキレングリコールをソフトセグメントとしたポリエーテルエステル系弾性繊維が開発されている（特公昭47-14064号、特開昭48-10346号、同57-77317号、同58-91819号）。

【0003】 しかし、この弾性繊維は溶融紡糸したままの糸条では性能が不満足なものであり、溶融紡糸後、延伸や延伸熱処理を施すことにより、優れた性能の弾性繊維となるものである。したがって、溶融紡糸後、延伸や熱処理を施すことが必須である。

【0004】 そして、この種の弾性繊維は初期弾性率が低いため、低張力下での伸長が大きく、さらに紡糸後ポビンに巻いた状態で放置すると繊維の収縮が大きいため、巻き締りによって、解舒不良となる。これによって、解舒張力にばらつきが生じたり、紡糸後の延伸工程でガイド等に接触した場合、不均一な張力がかかり、繊維の伸び方が変化し、太さや物性が長さ方向で異なり、不均一な繊維となってしまうという問題がある。また、延伸後の後加工においても同様の問題が生じている。

【0005】 ポリウレタン系弾性繊維で代表される弾性繊維の解舒性を改良するために、ポリジメチルシロキサンを主体とした油剤を付着させる方法が提案されている

（特開昭61-34284号等）。しかし、この油剤は、繊維相互の接着を防止する効果はあるが、この油剤を付着させると繊維と繊維とが滑りやすくなり、集束性が低下したり、巻姿が乱れたりするという欠点があり、また、撥水性を有しているため繊維が静電気を帯びやすく、糸割れや分繊等のトラブルを生じるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、溶融紡糸法によってポリエーテルエステル系弾性繊維を製造する際の紡糸油剤を改良し、ポビンからの解舒張力を低い領域で均一とし、また、延伸工程、熱処理工程及び後加工工程での集束性を良くし、さらに、静電気の発生を防ぐことにより、糸割れや分繊を防ぎ、しかも張力の変化を少なくし、均一な弾性繊維を製造することを可能にしようとするものである。

【0007】

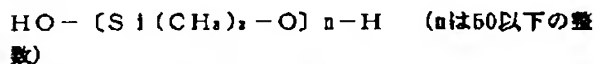
【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の課題を解決するものであり、その要旨は次のとおりである。ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートを主とするポリエステルをハードセグメント、分子量500～5000の直鎖状ポリアルキレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステル系弾性繊維を溶融紡糸法によって製造するに際し、紡糸油剤として30℃における粘度が20cp以下のポリジメチルシロキサンジオールを30重量%以上、アルキルスルホネート系アニオン界面活性剤及びアルキルホスフェート系アニオン界面活性剤を各々1～5重量%含有する油剤を、繊維重量に対し0.5～5%付着させることを特徴とするポリエーテルエステル系弾性繊維の製造法。

【0008】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明の方法は、ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートを主とするポリエステルをハードセグメント、分子量500～5000の直鎖状ポリアルキレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステル系弾性繊維に適用される。そして、ポリアルキレングリコールとしては、ポリテトラメチレングリコールやポリエチレングリコールが用いられるが、特にポリテトラメチレングリコールが好ましい。ポリアルキレングリコールは、分子量500～6000、好ましくは1000～3000のものであることが必要であり、分子量が500未満のものでは十分な弾性特性が得られず、逆に5000を超えるものではハードセグメント形成成分との相溶性が悪くなり、均一な重合体が得られず、弾性回復率が劣ったものとなる。

【0009】 また、ハードセグメントとソフトセグメントとの割合は、優れた弾性回復率と物性を保つためには、ハードセグメント／ソフトセグメントの重量比を20／80～60／40の範囲にすることが好ましい。ソフトセグメントの量が40重量%未満では弾性特性が悪く、ソフトセグメントの量が80重量%を超えると高温時や熱処理後

の機械的特性が低下する。

【0010】次に、本発明における油剤の主成分であるポリジメチルシロキサジオールは、次の一般式で表される。



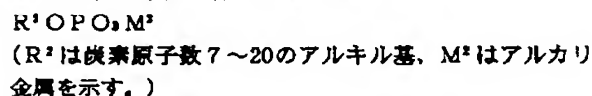
【0011】本発明におけるポリジメチルシロキサジオールは、30℃における粘度が20cp以下のものであることが必要である。粘度が20cpを超えると糸条に付着した後の平滑性が劣るようになり、他の成分との相溶性が劣るようになり、糸条に付着した後、ポリジメチルシロキサジオールが分離し、ヒータ汚れを生じたり、ヒータの熱効率が悪くなるので好ましくない。ポリジメチルシロキサジオールの粘度は、分子量に影響され、前記一般式のnを50以下にすれば、30℃における粘度を20cp以下にすることができる。

【0012】また、ポリジメチルシロキサジオールの配合量は、油剤組成の30重量%以上とすることが必要である。この配合量が30重量%未満であると、十分な平滑性が得られない。

【0013】次に、本発明における油剤は、ポリジメチルシロキサジオールの他にアルキルスルホネート系アニオン界面活性剤及びアルキルホスフェート系アニオン界面活性剤を各々1～5重量%含有していることが必要である。

【0014】アルキルスルホネート系アニオン界面活性剤は、次の一般式で表される。 $\text{R}^1\text{SO}_3\text{M}^1$ (R^1 は炭素原子数5～18のアルキル基、 M^1 はアルカリ金属を示す。)

【0015】また、アルキルホスフェート系アニオン界面活性剤は、次の一般式で表される。



【0016】アルキルスルホネート系アニオン界面活性剤は、加熱時の静電気の発生を防ぐ作用を有し、アルキルホスフェート系アニオン界面活性剤は、冷却状態での静電気の発生を防ぐ作用と糸条に集束性を与える作用とを有するものであり、アニオン界面活性剤におけるアルカリ金属としてはナトリウム及びカリウムが好ましい。

【0017】アニオン界面活性剤におけるアルキル基の炭素原子数が小さすぎると前記の作用効果が乏しくなり、逆に大きすぎると他の成分との相溶性が悪くなる。

【0018】また、各アニオン界面活性剤の配合量が1重量%未満では、前記の作用効果が十分発揮されず、一方、5重量%を超えると平滑性が劣るようになる。

【0019】なお、本発明における油剤には、上記の成分の他に、鉱物油、脂肪酸エステル、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体等を配合することも可能である。

【0020】また、糸条に付着させるときの油剤の状態は、若干の乳化剤を添加して乳化した水エマルジョンタイプ、鉱物油等で希釈したストレートタイプのいずれでもよい。

【0021】糸条に付着させるときの油剤液の粘度も非常に重要であり、付着時の粘度を15cp以下にするのが望ましい。付着時の粘度が大きいと油剤の付着量が生じ、延伸工程や後加工工程でのトラブルの原因となる。

【0022】油剤の糸条に対する付着量は、0.5～5重量%とすることが必要である。付着量が0.5重量%未満であると平滑性が劣り、逆に5重量%を超えると後加工での問題、例えば、延伸時のヒータの汚れが激しくなったり、ガイドや各種ローラの汚れ、さらに、熔融紡糸後、ポビンに巻いた状態での巻き崩れなどが発生しやすくなる。

【0023】油剤の付着方法は、通常、行われているローラ給油方式、スリット給油方式のいずれでもよく、熔融紡出糸条が冷却固化した時点で付着させるのが後の工程をスムーズに進行させる上で最も好ましい。

【0024】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、例中の測定及び評価法は、次のとおりである。

(1) 極限粘度

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、温度20℃で測定した。

(2) 弾性回復率

オリエンティック社製テンシロンUTM-4-100型を用い、試料長10cm、引張速度10cm/分で100%又は200%まで伸長した後、同速度で元の長さまで戻し、再び、伸長した時、応力が現れた時の長さを求め、次式によって弾性回復率を求めた。なお、測定回数は10回とし、その平均値及びばらつきを調べた。

$$\text{弾性回復率 (YB)} = \left[\frac{(E_0 - E_1)}{E_0} \right] \times 100$$

E_0 : 伸ばした長さ

E_1 : 再度、伸ばした時、応力が現れた時の長さ

(3) 織度

繊維を弛緩状態で30分間放置した後、長さ90cmのサンプルを採取して、重量を測定し、長さ9000mの重量に換算して求めた。

【0025】(4) 解紬性

図1に示した装置を用い、巻取速度100m/分で2分間、糸条を巻取りながら張力を測定し、この間の最大張力 T_{\max} と最小張力 T_{\min} を求め、張力のばらつき (T_{\max}/T_{\min}) を算出した。なお、図1において、1は未延伸糸パッケージ、2はフリーローラ、3は張力測定器、4は巻取機、Yは糸条を示す。

【0026】(5) 強伸度

オリエンティック社製テンシロンUTM-4-100型を用い、試料長10cm、引張速度10cm/分で測定した。なお、測定

回数は10回とし、その平均値及びばらつきを調べた。

(6) 粘度

B型粘度計（リオン社製ビスコテスター）を用い、30℃で測定した。

(7) 油剤付着量（OPU）

糸条に付着した油剤をローヘブタンで抽出し、抽出液を蒸発乾固して、油剤重量を測定し、繊維に対する油剤付着量を算出した。

【0027】実施例1～6、比較例1～9

エステル化反応缶にテレフタル酸ジメチル19.4kg及び1, 4-ブタンジオール9kgを仕込み、テトラブチルチタネート10gを触媒として加え、常圧下、210℃で2.5時間エステル交換反応を行った。得られた反応物を重合缶に移送し、平均分子量2,000のポリテトラメチレングリコール33kgを添加し、次いで250℃で3時間、1トル以下の減圧下で重縮合反応を行い、無限粘度〔 η 〕2.25のポリマーAを得た。

【0028】次に、テレフタル酸とエチレングリコールをモル比1：6でエステル化反応器に仕込み、250℃で5時間エステル化反応を行った。得られた反応物にテトラブチルチタネート10gを触媒として加えた以外は上記と同様に重縮合反応を行い、無限粘度〔 η 〕2.11のポリ

マーBを得た。

【0029】ポリマーA及びBを減圧乾燥後、通常の溶融紡糸機を用い、紡糸温度230℃、吐出量40g/分、巻取速度1000m/分で紡糸した。この際、冷却固化した紡出糸条に、ローラ給油方式で、表1に示した油剤の水エマルジョン液を付着させ、ローラの回転数を変えることにより油剤付着量を変化させた。なお、紡糸口金は直径0.3mmの紡糸孔を12個有するものを用いた。未延伸糸を6kg巻いた時点での巻姿を観察した結果及びこの未延伸糸の解紬性を測定した結果を表2及び表3に示した。

【0030】次に、未延伸糸を延伸機に供給し、供給ローラと延伸ローラとの間で延伸倍率2.5で延伸し、延伸ローラと弛緩ローラとの間で140℃の熱板に接触させながら、弛緩倍率0.7で弛緩熱処理し、巻取り張力1.0g、速度200m/分で巻取り、延伸糸を得た。得られた延伸糸の強伸度及び弾性回復率を測定した結果についても表2及び表3に示した。また、延伸を2時間実施した後のヒータ（熱板）の汚れ度合いを観察した結果を併せて表2及び表3に示した。

【0031】

【表1】

成分	油剤記号	a	b	c	d	e	f	g	h	i
10cpポリメチルシロキサン油			83		40	20	40	40	98	36
30cpポリメチルシロキサン油				83						
60cp鉱油		25			15	20	15	15		15
ナフレン油		30			10	20	10	10		10
ナフレン油		20			10	15	10	10		10
(PCE) ジメチルエーテル		10	8	8						
(PEG) ジグレート					10	10	10	10		10
ラウレス硫酸（塩）		5	2	2	5	5	5	5		7
ナフレン油（塩）		5	2	2	5	5	5	5		7
その他油剤（合計）		5	5	5	5	5	5	5	2	5
エマルジョン濃度（%）		15	15	15	15	15	25	30	15	10
付着時の油剤濃度（cp）		4	4	10	9	8	12	18	4	4

（油剤成分の単位：重量%）

(PCE) ジメチルエーテル：ナフレンのナフレン付加物

(PEG) ジグレート：重合体のポリグリコールのラウレス酸エステル

【0032】

【表2】

(5)

特開平4-352878

8

7

[0033]

[表3]

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
使用ポリマー		A	A	A	A	A	B
使用油剤		b	d	f	b	b	d
OPU (%)		2.25	1.35	2.02	0.80	4.52	2.52
未延伸糸の巻装		○	○	○	○	○	○
未延伸糸の解着性		○	○	○	○	○	○
延伸後のヒータ汚れ		○	○	○	○	○	○
延伸糸強度 (d)		212	210	212	208	219	214
強 度 (g/d)	平均値	1.25	1.20	1.20	1.19	1.22	1.55
	σ_{n-1}	0.10	0.11	0.19	0.19	0.10	0.20
伸 度 (%)	平均値	299	280	282	278	295	310
	σ_{n-1}	5.9	7.2	11.8	10.2	5.5	8.5
弾性回復率 (%) (100秒時)	平均値	95	94	94	94	95	88
	σ_{n-1}	0.75	0.92	1.25	1.80	0.70	0.95
弾性回復率 (%) (200秒時)	平均値	83	82	81	81	82	75
	σ_{n-1}	1.11	0.89	1.45	1.80	0.80	1.01

10

20

未延伸糸の巻装 ○:異常なし ×:緩巻有り

ヒータ汚れ ○:汚れ無し ×:汚れ有り

未延伸糸の解着性 ○: $T_{max}/T_{min} \leq 1.5$ 以下

△: 同 1.5超~2.0未満

×: 同 2.0以上

 σ_{n-1} は、ばらつきを示す。

		比 較 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
使用ポリマー		A	A	A	A	A	A	B	A	A
使用油剤		a	c	e	b	b	g	a	h	i
OPU (%)		1.90	1.85	1.75	0.35	5.50	2.05	2.15	2.05	2.38
未延伸糸の巻装		○	○	○	○	×	○	○	×	○
未延伸糸の解舒性		×	△	△	△	○	△	×	○	△
延伸後のヒート汚れ		○	○	○	○	×	○	○	○	○
延伸率 (d)		215	215	214	210	221	217	218	222	219
強 度 (g/d)	平均値	0.90	1.05	1.10	0.95	1.23	1.10	1.53	1.12	1.09
	σ_{n-1}	0.89	0.25	0.30	0.25	0.12	0.16	0.41	0.18	0.32
伸 度 (%)	平均値	265	275	270	266	300	280	303	298	295
	σ_{n-1}	23.2	15.5	16.3	19.5	6.5	9.5	19.2	10.5	19.8
弾性回復率 (%) (100%伸長時)	平均値	92	94	92	93	93	92	86	93	92
	σ_{n-1}	1.65	1.45	1.75	1.85	0.85	1.15	1.65	1.25	1.85
弾性回復率 (%) (200%伸長時)	平均値	80	82	81	81	82	83	73	83	81
	σ_{n-1}	2.10	1.85	2.05	2.26	0.95	1.40	1.98	1.06	1.85

【0034】以上の結果から明らかなように、本発明の方法で得られるポリエーテルエステル系弾性糸は強伸度特性や弾性回復率のばらつきがきわめて小さく、平均値もわずかではあるが高くなることからわかる。これは、本発明の方法によれば、延伸が均一に行われ、後加工性のすぐれた弾性糸が得られることを示すものである。

【0035】また、付着時の油剤粘度が高いと特性値のばらつきがやや大きくなり、さらにOPUが少なすぎると効果が現れず、逆に多すぎると未延伸糸の巻装が悪くなったり、延伸熱処理時にヒータが汚れやすくなることもわかる。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、溶融紡糸法によってポリエーテルエステル系弾性繊維を製造するに際し、ポビ

ンからの解舒張力を低い領域で均一とし、また、延伸工程、熱処理工程及び後加工工程での集束性を良くし、さらに、静電気の発生を防ぐことにより、糸割れや分岐を防ぎ、しかも張力の変化を少なくすることができ、均一な弾性繊維を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】未延伸糸の解舒性を測定するための装置の説明図である。

【符号の説明】

- 1 未延伸糸パッケージ
- 2 フリーローラ
- 3 張力測定機
- 4 巻取機

【図1】

